

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-154613

(43)Date of publication of application : 27.05.1992

(51)Int.Cl.

C01B 33/18

(21)Application number : 02-277879

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 18.10.1990

(72)Inventor : SAITO SHIGERU

(54) SYNTHETIC SILICA POWDER HAVING HIGH PURITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject silica powder consisting of cristobalite crystal having extremely low content of OH group and impurities such as Al and Fe by producing an amorphous synthetic silica under a prescribed condition, calcining the silica under specific condition and heat-treating the product.

CONSTITUTION: An inorganic compound or a silicon alkoxide (e.g. SiCl_4) is hydrolyzed in a liquid containing a phase-transition promoting agent (e.g. water containing NaOH). The produced amorphous synthetic silica is calcined at 700-1000°C and heat-treated at 1000-1200°C in a controlled atmosphere (e.g. air) containing a halogen (e.g. Cl) and H_2 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-154613

⑬ Int. Cl.⁵
C 01 B 33/18

識別記号 庁内整理番号
E 6971-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)5月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高純度合成シリカ粉

⑯ 特 願 平2-277879

⑰ 出 願 平2(1990)10月18日

⑱ 発 明 者 齊 藤 滋 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 市村 健夫

明細書

1. 発明の名称

高純度合成シリカ粉

2. 特許請求の範囲

無機ケイ素化合物又はケイ素アルコキシドを相転移促進剤を含む液中において加水分解して生成した非晶質合成シリカを700～1000度で焼成した後、ハロゲン及び水素を含む調整雰囲気中において1000～1200度で加熱処理してなることを特徴とする高純度合成シリカ粉。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高純度合成シリカ粉に関するものである。特にシリコン単結晶引上げ用つば等の半導体工業用シリカガラス用の原料としての高純度合成シリカ粉に関するものである。

(従来の技術)

近年半導体業界においては半導体工業用のシリコン単結晶引上用つば等のシリカガラス製容器には一層の高品質、高純度化が要望されており、

とりわけ、微量のナトリウム(Na)、カリウム(K)等のアルカリ及び水酸基(OH)の容器、又は工具への混入が問題となっている。

その原料として従来使用されていた天然石英の精製粉末では資源の枯渇及び一層の高品質、高純度化の要望に応えられず、近年は四塩化ケイ素を加水分解して製造した非晶質合成シリカを使用するようになってきている。しかし非晶質合成シリカは水酸基(OH)を大量に含有するので、シリコン単結晶引上げ用つば用としてはシリコン融液との接触の際の機械的強度が不充分であり、るつばの形状の保持のために、水酸基(OH)含有量の低減をはかりつつ高純度化することが必要となってきた。

高純度合成シリカ粉の高純度化の方法として非晶質合成シリカ粉をそのままに高温で焼成することにより水酸基(OH)を除去して純化する方法が理論上は可能であるが、従来は相転移促進剤を使用して非晶質合成シリカを結晶化し高純度の向上と共にそれにより高純度化する技術があった。

例えば特開昭62-212233号公報に開示された技術においては二酸化珪素粉を相転移促進剤の含有溶液中に投入し、かつ酸またはアルカリ成分を加えてpH調整した後、攪拌混合し、ついで脱水、乾燥処理し、得られた相転移促進剤を含む二酸化珪素粉を容器に充填して加熱することによりクリストバライト結晶相をもった焼結成形体とする技術、及び相転移促進剤がNa成分であり、又二酸化珪素に対する重量比で500～1,000ppm添加されていることが開示されている。
〔解決しようとする課題〕

特開昭62-212233号公報に開示された従来の技術は、相転移促進剤は二酸化珪素に対する重量比で500～1,000ppm添加されており、多量であるために後に完全に除去するのが容易ではない。Na成分の除去のためには真空加熱炉において0.5mb以下の減圧下1,740°C以上の加熱が必要となっている。

又非晶質合成シリカを相転移促進剤を添加せず焼成し水酸基(OH)を除去して高純度化するの

は同様にかかなりの高温の加熱が必要となる。

本発明は四塩化ケイ素を原料として、高純度シリカガラス用に比較的低い温度で焼結又は処理し経済的に製造された高純度合成シリカ粉を提供することを目的とする。

〔課題解決のための手段〕

本発明は、無機ケイ素化合物又はケイ素アルコキシドを相転移促進剤を含む液中において加水分解して生成した非晶質合成シリカを700～1000度で焼成した後、ハロゲン及び水素を含む調整雰囲気中において1000～1200度で加熱処理して高純度合成シリカ粉を得て課題を解決した。

〔発明の構成及び作用〕

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においては出発原料は無機ケイ素化合物又はケイ素アルコキシドである。なかでも四塩化ケイ素が純度、価格、取扱易さ等の点から最も適当である。

相転移促進剤は非晶質シリカを結晶質のクリス

トバライトに結晶化する促進剤である。ナトリウム(Na)が促進効果が大きく又価格、取扱易さ等の点から最も適当である。

四塩化ケイ素(SiCl_4)の加水分解をナトリウム(Na)を含む水中において行う。水中に食塩(NaCl)、水酸化ナトリウム(NaOH)等のナトリウム化合物を加えて希食塩水又は希水酸化ナトリウム水溶液となし、四塩化ケイ素を注入する。液状で流下すると加水分解反応が進み、固相の非晶質シリカ(SiO_2)が析出し、塩酸(HCl)が生成する。非晶質シリカ(SiO_2)が析出するとき水中に含まれているナトリウム(Na)が原子レベルで均一に非晶質シリカ(SiO_2)中に取り込まれる。

ゲル状の非晶質シリカはロータリーキルン中で700～1000度に加熱する。この加熱処理は単なる乾燥ではなく非晶質シリカを β -クリストバライトに結晶化するための焼成である。非晶質シリカはそのまま高温熔融してシリカガラスにすると生成したシリカガラスは充填密度が低く、高

品質のものが得られないから、生成したシリカガラスの充填密度増大のためにクリストバライトの結晶化が必要である。この結晶化が相転移促進剤としてのナトリウム(Na)によって促進される。ナトリウム(Na)は原子レベルで均一に非晶質シリカ(SiO_2)中に分散しているから極めて促進作用が大きく重量比1ppmで効果があり、比較的低温度の700～1000度の加熱温度でほぼ完全に結晶化する。加熱処理により生成した結晶は、高密度1.20～1.30のクリストバライト結晶性である。水酸基(OH)に関しては加熱処理の過程で単なる乾燥による脱水と共に、 β -クリストバライトに結晶化する時不純物としての水酸基(OH)が結晶の外に排出され減少する。加熱温度700度以下では結晶化が不十分であり、1000度以上では結晶化は完全に進むが、高温上昇によるエネルギーの浪費があり、かつ後の粉砕がたやすくなる。通常800度に加熱すれば結晶化は充分に進む。

常温に冷却すると β -クリストバライトは相転

移してα-クリストバライトとなる。焼結したα-クリストバライト塊にはこの間に膨張係数の違いによりクラックがはいる。

ハロゲン及び水素を含む調整雰囲気中における1000～1200度の加熱処理に先立って常法により粉碎・分級する。分級後の粒子径は60～400メッシュの範囲以内にある必要がある。粒子が粗大又は微細に過ぎるとるつぼの製造に際して不適当である。微細粉は反応槽に戻し結晶種として利用する。

次いですなわち、1000～1200°Cの温度において、固気反応に通した反応炉の中で、原料粉末をハロゲンと水素を含む調整雰囲気ガスと反応させる。本発明において用いるハロゲンは、弗素ガス、塩素ガス、臭素ガスであるが、塩素ガスを用いることが最も有利である。これらのガスは、空気または窒素のような不活性ガスを担体ガスとしてその中に希釈し混合して常圧で使用する。

調整雰囲気ガス組成としては、空気または窒素のような不活性ガスにハロゲンおよび水素をそれ

ぞれ0.1容量%～1容量%含むだけでよい。1容量%以上にハロゲンと水素の濃度をそれぞれ高くしても反応速度向上に効果はない。0.1容量%以下にハロゲンと水素の濃度をそれぞれ低くすると反応速度が著しく低下する。最も好ましいのはハロゲンおよび水素をそれぞれ約0.5容量%含む調整雰囲気である。調整雰囲気ガス中にハロゲンと水素を共に添加することが必要であり、若し空気にハロゲンのみを添加した場合には多少の精製効果はあるが、長時間の処理によっても目標を達成することができない。尚空気中に4容量%を超える水素を添加するのは爆発の危険があるが、本発明の水素添加量は遙かに小さいから危険はない。

ここで温度を1000～1200°Cとするのは、1000°C未満では不純物の除去の反応速度が著しく低下して実用的でなく、又1200°Cを超える温度では不純物除去の反応速度向上に効果はなく、かえって粉状体の焼結化等の不都合が起こる。

加熱時間は上記した望ましい温度範囲でおおむね1時間～10時間とすることが必要である。10時間を超える処理時間は実用的でない。

調整雰囲気中における加熱処理の終了後、乾燥した窒素のみを雰囲気として同温度において短時間処理することもある。

〔実施例〕

以下本発明の実施例を説明する

<実施例1>

容器に20リットルのイオン交換水を取り水酸化ナトリウム2グラムを溶解する。攪拌しながら別の容器中の液体の四塩化ケイ素(SiCl_4)に不活性ガス(例えば窒素)を吹き込みその圧力で四塩化ケイ素が導入され加水分解し非晶質シリカ(SiO_2)が析出する。この時水溶液中のナトリウム(Na)が原子レベルで均一に非晶質シリカ(SiO_2)中に取りこまれる。析出したシリカは濁りの状態からゾルの状態を経て、次いでゲルの状態になる。次いでこの水分の残留した非晶質シリカ700グラムをロータリーキルンで1

000度に5時間加熱する。この加熱処理により結晶化しクリストバライト質シリカ粉の焼結塊となるから、粉碎分級してから透明石英製の反応管の雰囲気処理電気炉に移す。平均50～400メッシュに分級した平均粒径170 μm のクリストバライト質シリカ粉500グラムを雰囲気処理電気炉に入れ塩素1容量%と水素1容量%を含む空気からなる調整雰囲気気流中において流動床を形成させ、1200°Cで反応させた。2時間の反応の後、処理粉末を全量反応管より抜き出した。抜き出した処理粉末中の不純物の分析結果を第1表、X線回折図を第1図(c)に示す。

<実施例2>

実施例1と同一に調製したクリストバライト質シリカ粉300gを透明石英製の雰囲気処理電気炉中にて1150°Cで反応させた。調整雰囲気には窒素に塩素容器0.5容量%と0.5容量%の水素を添加したガスを使用した。3時間の反応の後に更に5分間窒素のみを雰囲気として同温度において加熱を継続し、冷却後ロータリーキルン

より排出した。排出された処理粉末中の不純物の分析結果を第1表に示す。

<実施例3>

プラスチック容器に20リットルのイオン交換水を取り食塩3グラムを溶解する。攪拌機により攪拌しながら別の容器中の液体の四塩化ケイ素を流下しプラスチック容器中のイオン交換水に導入して加水分解し非晶質シリカが析出する。以後実施例1と同様に処理して処理粉末を得た。処理粉末中の不純物の分析結果を第1表に、X線回折図を第1図(a)に示す。

<比較例2>

実施例1と同様にして非晶質シリカを得た。脱水後ロータリーキルンで650度に15時間加熱する。この加熱処理によっては結晶化が不十分である。粉碎分級してから雰囲気処理電気炉に入れ塩素1容量%と水素1容量%を含む空気からなる調整雰囲気気流中において流動床を形成させ、1200°Cで反応させた。2時間の反応の後、処理粉末を全量反応管より抜き出した。抜き出した処理粉末中の不純物の分析結果を第1表に、X線回折図を第1図(b)に示す。

<比較例3>

実施例1と同一に調製したクリストバライト質

シリカ粉を、実施例1と同一の透明石英製の反応管に入れ塩素1容量%のみを含む空気からなる調整雰囲気気流中において流動床を形成させ、1200°Cで反応させた。6時間反応後に処理粉末を全量反応管より抜き出した。抜き出した処理粉末中の不純物の分析結果を第1表に示す。

第1表に示す通り、本発明の処理を行うことによってアルカリ金属及び水酸基等を望ましい量にまで低下させることができた。

又結晶化も充分に進行した処理粉末が得られた。
(発明の効果)

本発明により、アルミニウム、鉄、チタン、ナトリウム、カリウム、リチウム、ホウ素などの不純物及び水酸基を極めて低くすることができる。

そして結晶化が充分に進行し高密度1.20~1.30、結晶化率100パーセント、粒度100~300ミクロンのクリストバライト結晶である高純度合成シリカ粉が提供できる。

第1表

単位 ppm

	Al	Fe	Ti	Na	K	Li	B	OH	高密度
目標値	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<100	1.20~
実施例1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	50	1.28
実施例2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	50	1.24
実施例3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	50	1.27
比較例1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	500	1.12
比較例2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	300	1.16
比較例3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.8	<0.05	<0.05	<0.1	50	1.27

4. 図面の説明

第1図(a)、(b)及び(c)はそれぞれ比較例1 (Na無添加 乾燥1000° 焼成1200°)、比較例2 (Na添加 乾燥650° 焼成1200°) 及び実施例1 (Na添加 乾燥1000° 焼成1200°) の合成シリカ粉のX線回折図である。

出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 市村健夫

